

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003238758

PUBLICATION DATE : 27-08-03

APPLICATION DATE : 20-02-02

APPLICATION NUMBER : 2002043435

APPLICANT : KURARAY CO LTD;

INVENTOR : NAKAMURA EIJI;

INT.CL. : C08L 29/04 B32B 27/28 B65D 53/06 B65D 65/02 B65D 65/40 C08J 5/18 C08K
5/3415 C08L 23/26 C08L 53/02

TITLE : THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION HAVING EXCELLENT GAS- BARRIER
PROPERTIES

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic polymer composition excellent
both in barrier properties against a gas, organic liquid, or the like, and in flexibility.

SOLUTION: This thermoplastic polymer composition is obtained by dynamically
crosslinking, in a molten condition, 100 pts.mass of (I) an ethylene-vinyl alcohol
copolymer, 5-900 pts.mass of (II) at least one kind of a block addition copolymer selected
from the group consisting of a block copolymer and a hydrogenated product thereof, the
block copolymer comprising (A) a polymer block composed of an aromatic vinyl compound
unit having 1 mass% or more of a methylstyrene derivative unit wherein at least one
methyl group is bonded to a benzene ring, and (B) a polymer block composed of a
conjugated diene compound unit, and 0.05-20 pts.mass of (III) a bismaleimide compound
per 100 pts.mass of the component (II).

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238758

(P2003-238758A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)	
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	S	3 E 0 8 4
B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28	1 0 2	3 E 0 8 6
B 6 5 D 53/06		B 6 5 D 53/06	Z	4 F 0 7 1
65/02		65/02	E	4 F 1 0 0
65/40		65/40	D	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2002-43435(P2002-43435)

(22) 出願日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 増田 晴久

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 中村 英慈

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性に優れた熱可塑性重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 気体、有機液体等に対する遮断性と柔軟性との両方に優れた熱可塑性重合体組成物を提供する。

【解決手段】 エチレンービニルアルコール系共重合体

(I) 100質量部、ベンゼン環に少なくとも1つのメチル基が結合したメチルステレン誘導体単位を1質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)と、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(B)とを有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(II) 5~900質量部、および成分(I) 100質量部に対してビスマレイミド系化合物(III) 0.05~20質量部を、熔融条件下で動的に架橋処理することにより得られる熱可塑性重合体組成物によって上記課題が解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンービニルアルコール系共重合体

(I) 100質量部、ベンゼン環に少なくとも1つのメチル基が結合したメチルスチレン誘導体単位を1質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)と、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(B)とを有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(II) 5~900質量部、および成分(I) 100質量部に対してビスマレイミド系化合物(III) 0.05~20質量部を、熔融条件下で動的に架橋処理することにより得られる熱可塑性重合体組成物。

【請求項2】 エチレンービニルアルコール系共重合体(I)のマトリックス中に、架橋された付加重合系ブロック共重合体(II)が0.1~50 μ mの粒子径で分散している請求項1に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項3】 付加重合系ブロック共重合体(II)を構成する重合体ブロックの内、少なくとも重合体ブロック(A)が架橋されている請求項1または2に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形品。

【請求項5】 請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物からなるシートまたはフィルム。

【請求項6】 請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる層および他の材料からなる層を有する積層構造体。

【請求項7】 請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも1つの層を有する飲食品用包装材。

【請求項8】 請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも1つの層を有する容器。

【請求項9】 請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも1つの層を有する容器用パッキング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体と、ビスマレイミド化合物で架橋された特定の付加重合系ブロック共重合体とからなる熱可塑性重合体組成物、該重合体組成物からなる成形品および該重合体組成物の用途に関する。本発明の熱可塑性重合体組成物は、気体、有機液体等に対する遮断性と柔軟性の両方に優れることから、シート、フィルム、飲食品用包装材、容器、容器用パッキングなどとして有用である。

【0002】

【従来の技術】エチレンービニルアルコール系共重合体は、気体、有機液体等に対して高度の遮断性を有し、し

かも、塩化ビニリデン樹脂や塩化ビニル樹脂のように焼却処分時に有害なガスを発生することがないため、食品包装材等の種々の用途に展開されている。しかしながら、エチレンービニルアルコール系共重合体は柔軟性に劣るために、ポリオレフィン等の軟質樹脂との組成物(特開平4-164947号公報参照)または積層体の形で使用されるのが知られている。

【0003】エチレンービニルアルコール系共重合体と他の樹脂とは、通常、親和性が低く相溶性が不良であるために、エチレンービニルアルコール系共重合体に軟質樹脂を配合してなる組成物では、柔軟性、遮断性の両立が不十分である。エチレンービニルアルコール系共重合体の層に対して軟質樹脂の層を積層してなる積層体においては、該エチレンービニルアルコール系共重合体層単独に比較して柔軟性が向上しているものの、用途に応じてはまだ柔軟性が不足している場合がある。また、エチレンービニルアルコール系共重合体の層と、軟質樹脂の層との接着力が十分ではない場合が多く、層間剥離といった問題が発生する場合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エチレンービニルアルコール系共重合体の長所である気体、有機液体等に対する高度の遮断性などを活用し、かつ、その欠点である柔軟性の不足を改善することによって、遮断性と柔軟性の両方に優れた熱可塑性重合体組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、エチレンービニルアルコール系共重合体、特定の付加重合系ブロック共重合体およびビスマレイミド化合物を、熔融条件下で動的に架橋処理することにより、ビスマレイミド化合物で架橋された付加重合系ブロック共重合体がエチレンービニルアルコール系共重合体中に分散して、遮断性と柔軟性とを両立し得る熱可塑性重合体組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体(I) 100質量部、ベンゼン環に少なくとも1つのメチル基が結合したメチルスチレン誘導体単位を1質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)と、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(B)とを有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(II) 5~900質量部、および成分(II) 100質量部に対してビスマレイミド系化合物(III) 0.05~20質量部を、熔融条件下で動的に架橋処理することにより得られる熱可塑性重合体組成物である。

【0007】また、本発明は、上記の熱可塑性重合体組成物からなる成形品およびシートまたはフィルムであ

る。

【0008】さらに、本発明は、上記の熱可塑性重合体組成物からなる層および他の材料からなる層を有する積層構造体、並びに上記の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも1つの層を有する飲食品用包装材、容器および容器用パッキングである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明におけるエチレンービニルアルコール系共重合体(I)は、主としてエチレン単位($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)とビニルアルコール単位($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$)とからなる共重合体である。本発明において使用されるエチレンービニルアルコール系共重合体としては、特に限定されることなく、例えば、成形用途で 사용되는ような公知のものを挙げることができる。ただし、エチレンービニルアルコール系共重合体のエチレン単位の含有量は、気体、有機液体等に対する遮断性の高さと成形加工性の良好さの点から、10~99モル%であることが好ましく、20~75モル%であることがさらに好ましく、25~60モル%であることが特に好ましい。エチレンービニルアルコール系共重合体は、後述するように、代表的にはエチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体ケン化物であるが、エチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体ケン化物の場合、脂肪酸ビニルエステル単位のケン化度は、得られるエチレンービニルアルコール系共重合体の遮断性と熱安定性の高さの点から、50モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることがさらに好ましく、98モル%以上であることが特に好ましい。エチレンービニルアルコール系共重合体のメルトフローレート(温度210℃、荷重2.16kgの条件下に、ASTM D1238に記載の方法で測定)は、成形加工性の良好さの点から、0.1~100g/10分であることが好ましく、0.5~50g/10分であることがより好ましく、1~20g/10分であることが特に好ましい。また、エチレンービニルアルコール系共重合体の極限粘度は、フェノール85質量%および水15質量%の混合溶媒中、30℃の温度において、0.1~5dl/gであることが好ましく、0.2~2dl/gであることがより好ましい。

【0011】エチレンービニルアルコール系共重合体には、エチレン単位およびビニルアルコール単位に加えて、少量(好ましくは、全構成単位に対して10モル%以下)であれば、他の構成単位を有していてもよい。他の構成単位としては、プロピレン、イソブチレン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン；酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、ピバリ

ン酸ビニルエステル、バレリン酸ビニルエステル、カプリン酸ビニルエステル、安息香酸ビニルエステル等のカルボン酸ビニルエステル；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸またはその誘導体(例：塩、エステル、ニトリル、アミド、無水物など)；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；N-メチルピロリドン；等から誘導される単位を挙げることができる。またエチレンービニルアルコール系共重合体は、アルキルチオ基などの官能基を末端に有していてもよい。

【0012】エチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、公知の方法に従って、エチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体を製造し、次いで、これをケン化することによってエチレンービニルアルコール系共重合体を製造することができる。エチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体は、例えば、主としてエチレンと脂肪酸ビニルエステルとからなるモノマーを、メタノール、t-ブチルアルコール、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒中、加圧下に、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を用いて重合させることによって得られる。該脂肪酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、バレリン酸ビニルエステル、カプリン酸ビニルエステルなどを使用することができるが、これら中でも酢酸ビニルエステルが好ましい。エチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体のケン化には、酸触媒またはアルカリ触媒を使用することができる。

【0013】本発明の熱可塑性重合体組成物で用いられる付加重合系ブロック共重合体(II)は、芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(A)と共役ジエン化合物単位から主としてなる重合体ブロック(B)とを有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体であって、該重合体ブロック(A)が、ベンゼン環に少なくとも1つのメチル基が結合したメチルスチレン誘導体単位を、全ての重合体ブロック(A)の合計質量に対し1質量%以上有するものである。

【0014】重合体ブロック(A)を構成する、ベンゼン環に少なくとも1つのメチル基が結合したメチルスチレン誘導体(以下「メチルスチレン誘導体」ということがある)単位としては、例えば、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレンなどからなる単位を挙げることができるが、中でも、反応性に優れることからp-メチルスチレンまたは2,4,6-トリメチルスチレンからなる単位が好ましい。また、メチルスチレン誘導体単位以外

の芳香族ビニル化合物単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 γ -メチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニリアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどからなる単位を挙げることができ、中でもスチレンからなる単位が好ましい。

【0015】付加重合系ブロック共重合体(II)において、重合体ブロック(A)はハードブロックに相当し、該重合体ブロック(A)中のメチルスチレン誘導体単位におけるベンゼン環に結合したメチル基は、溶融条件下での動的な架橋反応によりビスマレイミド化合物(II-1)と反応して、重合体ブロック(A)からなるハードブロックに架橋結合を導入する作用を有する。重合体ブロック(A)におけるメチルスチレン誘導体単位の割合は、全ての重合体ブロック(A)の合計質量に対して1質量%以上であり、10質量%以上であるのが好ましく、40質量%以上であるのがより好ましく、さらに全ての単位がメチルスチレン誘導体単位からなっているもよい。メチルスチレン誘導体単位の割合が1質量%未満であると、重合体ブロック(A)に架橋結合が導入されず、得られる熱可塑性重合体組成物の柔軟性が劣ったものとなる。重合体ブロック(A)におけるメチルスチレン誘導体単位とそれ以外の芳香族ビニル化合物単位との結合形態は、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状などのいずれの形態になってもよい。

【0016】重合体ブロック(A)は、メチルスチレン誘導体を含む芳香族ビニル化合物からなる構造単位と共に、必要に応じて他の共重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよく、その場合の他の共重合性単量体からなる構造単位の割合は、重合体ブロック(A)の質量に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の共重合性単量体としては、例えば1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどのイオン重合性単量体を挙げることができる。

【0017】本発明に用いる付加重合系ブロック共重合体(II)は、上記のメチルスチレン誘導体単位を含む芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)の他に、メチルスチレン誘導体単位を含まない芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックを有していてもよい。

【0018】付加重合系ブロック共重合体(II)における重合体ブロック(B)を構成する共役ジエン化合物としては、イソプレン、ブタジエン、ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどを挙げることができる。重合体ブロック(B)は、これらの共役ジエン化合物の1種のみから構成されていてもまたは2種以上から構成されていてもよい。重

合体ブロック(B)が2種以上の共役ジエン化合物に由来する構造単位を有している場合は、それらの結合形態はランダム、テーパード、一部ブロック状、またはそれらの2種以上の組み合わせからなっていることができる。

【0019】そのうちでも、重合体ブロック(B)は、イソプレン単位を主体とするモノマー単位からなるポリイソブレンブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソブレンブロック；ブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるポリブタジエンブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンブロック；或いはイソプレン単位とブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるイソブレン/ブタジエン共重合ブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添イソブレン/ブタジエン共重合ブロックであることが好ましい。特に、重合体ブロック(B)は、前記したポリイソブレンブロック、ポリブタジエンブロックまたはイソブレン/ブタジエン共重合ブロックの水素添加されたブロックであることがより好ましい。

【0020】重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したポリイソブレンブロックでは、その水素添加前には、イソプレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基 $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]$ 、1,4-結合のイソブレン単位、イソプロペニルエチレン基 $[-CH(CH_3)=CH_2-CH_2-]$ 、3,4-結合のイソブレン単位および1-メチル-1-ビニルエチレン基 $[-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-]$ 、1,2-結合のイソブレン単位からなる群から選ばれた少なくとも1種の基からなっており、各単位の割合は特に限定されない。

【0021】重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したポリブタジエンブロックでは、その水素添加前には、そのブタジエン単位の70~20モル%、特に65~40モル%が2-ブテン-1,4-ジイル基 $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]$ 、1,4-結合ブタジエン単位であり、30~80モル%、特に35~60モル%がビニルエチレン基 $[-CH(CH=CH)-CH_2-]$ 、1,2-結合ブタジエン単位であることが好ましい。ポリブタジエンブロックにおける1,4-結合量が上記した70~20モル%の範囲内であると、そのゴム物性が良好になる。

【0022】重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したイソブレン/ブタジエン共重合ブロックでは、その水素添加前には、イソプレンに由来する単位は2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基、イソプロペニルエチレン基および1-メチル-1-ビニルエチレン基からなる群から選ばれた少なくとも1種の基からなっており、またブタジエンに由来する単位は2-ブテ

ン-1, 4-ジイル基および/またはビニルエチレン基からなっており、各単位の割合は特に制限されない。イソプレン/ブタジエン共重合ブロックでは、イソプレン単位とブタジエン単位の配置は、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状のいずれの形態になっていてもよい。そして、イソプレン/ブタジエン共重合ブロックでは、ゴム物性の改善効果の点から、イソプレン単位：ブタジエン単位のモル比が1：9～9：1であることが好ましく、3：7～7：3であることがより好ましい。

【0023】付加重合系ブロック共重合体(II)は、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐候性が良好なものとなる点から、重合体ブロック(B)における不飽和二重結合の一部または全部が水素添加(以下「水添」ということがある)されていることが好ましい。その際の共役ジエン重合体ブロックの水添率は60モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、100モル%であることがさらに好ましい。とりわけ水添率が100モル%に近いと、動的な架橋処理において、重合体ブロック(B)とビスマレイミド化合物(III)とが反応する割合が低下し、重合体ブロック(A)とビスマレイミド化合物(III)とが反応してハードブロックに架橋結合が導入される選択性が高くなる点で好ましい。

【0024】付加重合系ブロック共重合体(II)の分子量は特に制限されないが、水素添加前かつ動的な架橋処理前の状態で、重合体ブロック(A)の数平均分子量が2,500～75,000、好ましくは5,000～50,000の範囲内にあり、重合体ブロック(B)の数平均分子量が10,000～300,000、好ましくは30,000～250,000の範囲内にあり、付加重合系ブロック共重合体(II)全体の数平均分子量が12,500～2,000,000、好ましくは50,000～1,000,000の範囲内にいることが、得られる熱可塑性重合体組成物の力学的特性、成形加工性などの点から好適である。なお、本明細書でいう付加重合系ブロック共重合体(II)の数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値をいう。また、重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)との結合形態は、A-Bで表されるジブロック共重合体、A-B-AまたはB-A-Bで表されるトリブロック共重合体、テトラブロック以上のマルチブロック共重合体などのうち特に制限されないが、中でもA-B-Aで表されるトリブロック共重合体であるのが、架橋結合の導入による物性改善の効率が高く、得られる熱可塑性重合体組成物の柔軟性やゴムの特性が優れたものとなることから好ましい。

【0025】何ら限定されるものではないが、付加重合系ブロック共重合体(II)は、例えば、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、ラジカル重合法など

の公知の重合方法により製造することができる。

【0026】本発明に用いるビスマレイミド化合物(III)は、溶融条件下での動的な架橋処理中に少なくともベンゼン環に結合したメチル基と反応し、付加重合系ブロック共重合体(II)を構成する重合体ブロックの内の少なくともメチルスチレン誘導体単位を有する重合体ブロック(A)に架橋結合を形成させることができるものであれば特に制限されず、動的な架橋処理の処理温度や処理時間に応じて、反応性等により適宜選択することができる。そのようなビスマレイミド化合物(III)の例としては、例えば、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレン(1-メチル)ビスマレイミド、N, N'-2, 7-ナフテンビスマレイミド、N, N'-m-ナフテンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレン-4-メチルビスマレイミド、N, N'-m-フェニレン(4-エチル)ビスマレイミドおよびトルイレンビスマレイミドなどを挙げることができ、これらの中でも、N, N'-m-フェニレンビスマレイミドが好ましい。これらのビスマレイミド化合物(III)は単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0027】本発明の熱可塑性重合体組成物における上記の成分(I)～(III)の配合割合は、エチレンービニルアルコール系共重合体(I)100質量部、成分(I)100質量部に対して付加重合系ブロック共重合体(II)5～900質量部、好ましくは40～800質量部、および成分(III)100質量部に対してビスマレイミド化合物(III)0.05～20質量部、好ましくは0.1～10質量部の範囲内である。

【0028】エチレンービニルアルコール系共重合体(I)100質量部に対して、付加重合系ブロック共重合体(II)の配合量が5質量部未満であると、得られる熱可塑性重合体組成物の柔軟性が劣ったものとなり、900質量部を超えると、ガスバリア性が劣ったものとなる。

【0029】また、付加重合系ブロック共重合体(II)100質量部に対して、ビスマレイミド化合物(III)の配合量が0.05質量部未満であると、得られる熱可塑性重合体組成物のガスバリア性が劣ったものとなり、20質量部を超えると、該組成物からなる成形品の表面外観が劣ったものとなる。

【0030】本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成分(I)～(III)を、溶融条件下で動的に架橋処理することにより得られる。この工程は、エチレンービニルアルコール系共重合体(I)と付加重合系ブロック共重合体(II)とを溶融混練して微細かつ均一に分散させ、さらにビスマレイミド化合物(III)により少なくとも付加重合系ブロック共重合体(II)中の重合体ブロック(A)の相互間に架橋結合を生じせしめることからなる。溶融混練には、各成分を均一に混合し得る溶融混

練装置であればいずれの装置を使用してもよく、そのような熔融混練装置としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどを挙げることができ、中でも混練中の剪断力が大きく連続的に運転できる二軸押出機を使用するのが好ましい。

【0031】本発明の熱可塑性重合体組成物は、具体例として次のような加工工程を経由して製造することができる。すなわち、エチレンービニルアルコール系共重合体(I)および付加重合系ブロック共重合体(II)を混合し、押出機のホッパーに投入する。エチレンービニルアルコール系共重合体(I)は、一部を押出機の途中から添加してもよい。ビスマレイミド化合物(III)は、エチレンービニルアルコール系共重合体(I)および付加重合系ブロック共重合体(II)とともに当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。さらに、2台以上の押出機を使用し、段階的に順次熔融混練してもよい。熔融混練温度は約160~280℃であるのが好ましく、200℃~240℃であるのがより好ましい。熔融混練時間は約30秒~5分間であるのが好ましい。

【0032】上記のようにして得られる熱可塑性重合体組成物は、エチレンービニルアルコール系共重合体

(I)のマトリックス中に、ビスマレイミド化合物(III)により架橋された付加重合系ブロック共重合体(II)I)が分散した構造を有するものであり、架橋された付加重合系ブロック共重合体の分散粒子径は、直径0.1~50μmであるのが好ましく、0.1~30μmであるのがより好ましい。

【0033】さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物では、より柔軟化を図るためにパラフィン系オイルを含有させてもよい。一般に、プロセスオイルなどとして用いられるオイルは、ベンゼン環やナフテン環などの芳香族環を有する成分、パラフィン成分(鎖状炭化水素)などが混合したものであり、パラフィン鎖を構成する炭素数が、オイルの全炭素数の50質量%以上を占めるものを「パラフィンオイル」と称している。本発明の熱可塑性重合体組成物で用いるパラフィン系オイルとしては、パラフィンオイルと称されているものであればいずれも使用可能であるが、芳香族環を有する成分の含有量が5質量%以下のものが好ましく用いられる。

【0034】パラフィン系オイルの配合量は、付加重合系ブロック共重合体(II)100質量部に対して200質量部以下であるのが好ましい。パラフィン系オイルの40℃における動粘度は、 $20 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$ であるのが好ましく、 $50 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$ であるのがより好ましい。また、流動点は、-40~0℃であるのが好ましく、-30~0℃であるのがより好ましい。さらに、引火点は、200~400℃であるのが好ましく、250~350℃であるのがより好ましい。パラフィン系オイルは、熱

可塑性重合体組成物の製造の際に、付加重合系ブロック共重合体(II)に含浸させてから熔融混練してもよいし、熔融混練の途中から添加してもよいし、含浸と途中添加を併用してもよい。

【0035】本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成分の他に、必要に応じて、本発明の効果を実質的に損なわない範囲で、他の重合体を含有していてもよい。配合し得る他の重合体の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル等の樹脂が挙げられる。

【0036】さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、補強、増量、着色などの目的で、必要に応じて無機充填剤や染料などを含有することができる。無機充填剤や染料としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、合成珪素、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウムなどを挙げることができる。無機充填剤や染料の配合量は、熱可塑性重合体組成物の気体、有機液体等への遮断性が損なわれない範囲であることが好ましく、一般にはエチレンービニルアルコール系共重合体(I)と付加重合系ブロック共重合体(II)の合計100質量部に対して50質量部以下であるのが好ましい。

【0037】また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成分以外に、必要に応じてジベンゾチアジルスルフィドなどの架橋助剤、滑剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、発泡剤、香料などの他の成分の1種または2種以上を含有していてもよい。

【0038】本発明の熱可塑性重合体組成物は、ペレット、粉末などの任意の形態にしておいて、成形材料として使用することができる。さらに本発明の重合体組成物は、熱可塑性を有するので、一般の熱可塑性重合体に対して用いられている通常の成形加工方法や成形加工装置を用いて成形加工することができる。成形加工法としては、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形などの任意の方法を採用することができる。このような方法で製造される本発明の重合体組成物からなる成形品にはパイプ、シート、フィルム、円板、リング、袋状物、びん状物、紐状物、繊維状物などの多種多様の形状のものが包含され、また、他の素材との積層構造体または複合構造体も包含される。他の素材との積層構造を採用することによって、成形品に、耐湿性、機械的特性など、他の素材の有する特性を導入することが可能である。

【0039】本発明の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも1つの層と他の素材からなる少なくとも1つの層との積層構造を有する成形品において、該他の素材は、要求される特性、予定される用途などに応じて適切なものを選択すればよい。該他の素材としては、例え

ば、ポリオレフィン（例：高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン等）、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体（EEA）、ポリスチレン（PS）、塩化ビニル樹脂（PVC）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）などの熱可塑性重合体などを挙げることができる。

【0040】該積層構造を有する成形品においては、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層と他の素材からなる基材層との間に接着剤層を介在させてもよい。接着剤層を介在させることによって、その両側の本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層と他の素材からなる基材層とを強固に接合一体化させることができる。接着剤層において使用される接着剤としては、ジエン系重合体の酸無水物変性物；ポリオレフィンの酸無水物変性物；高分子ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール化合物とアジピン酸等の二塩基酸とを重縮合して得られるポリエステルポリオール；酢酸ビニルと塩化ビニルとの共重合体の部分ケン化合物など）とポリイソシアネート化合物（例えば、1, 6-ヘキサメチレングリコール等のグリコール化合物と2, 4-トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とのモル比1対2の反応生成物；トリメチロールプロパン等のトリオール化合物と2, 4-トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とのモル比1対3の反応生成物など）との混合物等を使用することができる。なお、積層構造形成のために、共押出、共射出、押出コーティング等の公知の方法を使用することもできる。

【0041】本発明の重合体組成物からなる成形品は、多くの気体、有機液体等に対する優れた遮断性と優れた柔軟性とを兼備しているので、これらの性質が要求される日用品、包装材、機械部品などとして使用することができる。本発明の重合体組成物の特長が特に効果的に発揮される用途の例としては、飲食品用包装材、容器、容器用パッキングなどが挙げられる。これらの用途に供するための成形品においては、該重合体組成物は少なくとも1つの層を形成していればよく、該重合体組成物からなる単層構造のもの、および該重合体組成物からなる少なくとも1つの層と他の素材からなる少なくとも1つの層との積層構造のものの中から適宜選ぶことができる。上記の飲食品用包装材、容器、および容器用パッキングでは、大気中の酸素ガスの透過と内容物の揮発性成分の透過を阻止できることから、内容物の長期保存性に優れる。

【0042】なお、本発明の重合体組成物からなる成形品は、廃棄の際に、溶融させて再使用することができる。

【0043】

【実施例】以下に本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。また、下記の実施例、比較例で得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、以下のようにして成形品（試験片）をつくり、それらの物性、すなわち、酸素透過係数、弾性率、100%モジュラス、引張破断強度、引張破断伸び、平均分散粒子径を次のようにして測定した。

【0044】（1）酸素透過係数の測定：以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、そのペレットを圧縮成形機により加熱下に圧縮成形して、厚さ100 μ mのシート状試験片を作製し、これらを用いて酸素透過係数の測定を行った。酸素透過係数の測定はガス透過率測定装置（柳本製作所製「GTR-10」）を用いて、酸素圧0.34MPa、温度35℃、湿度0%RHの条件で行った。

【0045】（2）弾性率の測定：以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、そのペレットを圧縮成形機により加熱下に圧縮成形して厚さ1mmのシートとした。これから幅5mmの短冊状試験片を作製し、引張での動的粘弾性測定を行い、室温における弾性率を求めた。なお、動的粘弾性の測定は粘弾性解析測定装置（レオロジ社製「DVE-V4」）を用いて、周波数1Hzの条件で行なった。

【0046】（3）引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスの測定：以下の実施例、比較例または参考例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、15トン射出成形機〔FANUC社製「ROBOSHOT- α 15」〕を用いて、シリンダー温度210℃、金型温度40℃の条件下で成形し、厚み2mm、幅5mmのダンベルを製造した。これにより得られたダンベル試験片を用いて、オートグラフ（島津製作所社製）を使用して、JIS-K6301に準じて、500mm/分の条件下で引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを測定した。

【0047】（4）付加重合系ブロック共重合体（II）の平均分散粒子径の測定：以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物の切断面を電子染色し、走査電子顕微鏡で観察することにより求めた。なお、下記の表2において、付加重合系ブロック共重合体（II）が分散相にならずマトリックス相や共連続相となっているもの、または単一相からなるものは、「-」で示した。

【0048】また、以下の実施例、比較例で用いたエチレン-ビニルアルコール系共重合体（I）、付加重合系ブロック共重合体（II）およびビスマレイミド化合物（III）の内容は次のとおりである。

【0049】〔エチレン-ビニルアルコール系共重合体（I）〕エチレン単位含有量が47mol%であるエチレン-酢酸ビニルエステル共重合体のケン化物：株式会社クラレ製「エパールEP-G110A」。

【0050】〔付加重合系ブロック共重合体（II）〕

○付加重合系ブロック共重合体(II-1):ポリp-メチルスチレンブロック/水添ポリブタジエンブロック/ポリp-メチルスチレンブロックからなるトリブロック共重合体; $M_n=80000$; 各重合体ブロックの割合=17.5/65/17.5(単位:質量%); ポリブタジエンブロックの水添率=99モル%。

○付加重合系ブロック共重合体(II-2):ポリp-メチルスチレンブロック/ポリスチレンブロック/水添ポリブタジエンブロック/ポリスチレンブロック/ポリp-メチルスチレンブロックからなるペンタブロック共重合体; $M_n=80000$; 各重合体ブロックの割合=5/12.5/65/12.5/5(単位:質量%); ポリブタジエンブロックの水添率=99モル%。

【0051】[ビスマレイミド化合物(III)] N, N'-m-フェニレンビスマレイミド: 大内新興化学工業(株)製「バルノックPM」

【0052】《実施例1~6》

(1) 上記したエチレンービニルアルコール系共重合

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
エチレンビニルアルコール系共重合体(I)	70	50	30	70	50	30
付加重合系ブロック共重合体(II-1)	30	50	70			
付加重合系ブロック共重合体(II-2)				30	50	70
ビスマレイミド化合物(III)	0.6	1.0	1.4	0.6	1	1.4
ジベンゾチアジルスルフィド	0.48	0.8	1.12	0.5	0.8	1.1
酸素透過係数 ($\text{ml} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	22	165	2350	23	195	2550
弾性率(Pa)	1.6×10^9	6.1×10^8	2.7×10^8	1.5×10^9	6.3×10^8	2.9×10^8
100%モジュラス(MPa)	29	14	12	28	13	13
引張破断強さ(MPa)	37	24	18	35	22	17
引張破断伸び(%)	103	210	360	90	200	315
平均分散粒子径(μm)	5	8	10	6	8	10

【0054】《比較例1、2》

(1) 上記したエチレンービニルアルコール系共重合体(I)および付加重合系ブロック共重合体(II)を、下記の表2に示す割合で予備混合した後、ビスマレイミド化合物(III)を添加せずに、二軸押出機(Krupp Werner & Pfleiderer社製「ZSK-25WLE」)に供給して、シリンダー温度200℃およびスクリー回転数350rpmの条件下に熔融混練し、押出し、切断して熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法でプレスフィルムおよび成形品(試験片)を製造し、その酸素透過係数、弾性

率、引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法でプレスフィルムおよび成形品(試験片)を製造し、その酸素透過係数、23℃での弾性率、引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0053】

【表1】

率、引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0055】《比較例3~5》

(1) エチレンービニルアルコール系共重合体(I)または付加重合系ブロック共重合体(II)のペレットを単独で用いて、上記した方法でプレスフィルムおよび成形品(試験片)を製造した。

(2) 酸素透過係数、弾性率、引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0056】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エチレンビニルアルコール系共重合体 (I)	30	30	100		
付加重合系ブロック共重合体 (II-1)	70			100	
付加重合系ブロック共重合体 (II-2)		70			100
酸素透過係数 (ml・20 μ m/m ² ・day・atm)	60200	58500	5	10100	98000
弾性率 (Pa)	3.8 $\times 10^7$	3.0 $\times 10^7$	1.7 $\times 10^8$	5.6 $\times 10^8$	5.4 $\times 10^8$
100%モジュラス (MPa)	6	6	—	1.8	2.1
引張破断強さ (MPa)	10	11	62	8.0	8.5
引張破断伸び (%)	295	275	15	765	700
平均分散粒子径 (μ m)	—	—	—	—	—

【0057】上記の表1の結果から、エチレンービニルアルコール系共重合体(I)、付加重合系ブロック共重合体(II)およびビスマレイミド化合物(III)を用いて製造した実施例1～6の熱可塑性重合体組成物を用いると、酸素透過係数において22～2550ml・20 μ m/m²・day・atm(2.5～290fm・20 μ m/Pa・s)の値を示したようにガスバリア性が良好であり、力学的特性、柔軟性、弾性などの各種物性に優れる高品質の成形品が円滑に得られることがわかる。

【0058】上記の表2の結果から、エチレンービニル

アルコール系共重合体(I)、付加重合系ブロック共重合体(II)を含有し、ビスマレイミド化合物(III)を添加しない比較例1または2の熱可塑性重合体組成物を用いると、ガスバリア性に劣っており、かつ力学的特性の点でも十分には良好ではないことがわかる。

【0059】

【発明の効果】本発明の熱可塑性重合体組成物は、気体、有機液体等に対する遮断性に優れ、しかも柔軟性も良好であるため、これらの性質が要求される飲食品用包装材、容器、容器用パッキングなどの用途において有効に利用される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C08J 5/18

識別記号

CEQ

CEx

F I

C08J 5/18

CEQ

CEx

C08K 5/3415

C08K 5/3415

C08L 23/26

C08L 23/26

53/02

53/02

… テーグコード (参考)

Fターム(参考) 3E084 HA01 HC03

3E086 AB01 AD01 AD04 BA02 BA04

BA15 BB01 B890 CA01 CA11

4F071 AA12X AA15X AA22X AA29X

AA75 AA78 AC19 AE02 BC01

BC02 BC04

4F100 AK11A AK28A AK28J AK49A

AK69A AK69J AL05A AS00B

BA02 BA07 GB15 JD02

4J002 BB22W BE03W BP01X EU026

FD146 GC00 GG01 GG02

GM00